

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C07C 51/50, 51/43, 55/14

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/35929

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

20. August 1998 (20.08.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00703

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Februar 1998 (09.02.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 05 329.7

12. Februar 1997 (12.02.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RAULS, Matthias [DE/DE];
Flossbachstrasse 2, D-67117 Limburgerhof (DE). BAU-
MANN, Dieter [DE/DE]; Platanenstrasse 4, D-67227
Frankenthal (DE). WISTUBA, Hermann [DE/DE]; Mu-
dauer Ring 227, D-68259 Mannheim (DE). OTTO,
Bernhard [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 1, D-67117
Limburgerhof (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al.,
Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,
GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO,
RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT,
BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: DICARBOXYLIC ACID CRYSTALLIZATES

(54) Bezeichnung: DICARBONSÄUREKRISTALLISATE

(57) Abstract

The invention relates to a method of producing dicarboxylic acid crystallizates from a solution containing at least one organic dicarboxylic acid, wherein at least one anionic polyelectrolyte with a molar mass of at least 2.000 is added to the solution before or during crystallization.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäurekristallisaten aus einer mindestens eine organische Dicarbonsäure enthaltenden Lösung, wobei der Lösung vor oder während der Kristallisation mindestens ein anionischer Polyelektrolyt mit einer Molmasse von wenigstens 2.000 zugegeben wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Dicarbonsäurekristallisate

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäurekristallisaten, insbesondere von riesel- und lagerfähigen Dicarbonsäurekristallisaten, sowie riesel- und lagerfähige Dicarbonsäurekristallisate. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung von einem oder mehreren anionischen Polyelektrolyten bei der Herstellung von Dicarbonsäurekristallisaten.

15

Kristallisierte Dicarbonsäuren, und unter diesen insbesondere die Adipinsäure, sind ein weitverbreiteter Grundstoff zur chemischen Synthese, beispielsweise zur Herstellung von Polymeren, insbesondere von Polyamiden. Um eine leichte Verarbeitbarkeit und Handhabung zu gewährleisten, werden die Dicarbonsäuren in der Regel zu Kristallpulvern (Kristallisaten) kristallisiert. Hierbei sollen die Kristallisate jedoch keine zu geringe mittlere Kristallgrößenverteilung aufweisen, um beispielsweise Staubbildung bei der Handhabung zu verringern oder zu vermeiden.

25 Solche Kristallisate weisen jedoch die Eigenschaft auf, bei längerer Lagerung im Haufwerk zu größeren Kristalliten zu verbacken. Größere Transport- und Lagergebinde wie Big Bags oder Silos lassen sich daher häufig nur unter erheblichem mechanischen Aufwand zur Auflockerung verbackenen Kristallsats entleeren. Dieser Umstand verursacht beispielsweise bei der Anwendung von Adipinsäure einen unerwünschten zusätzlichen Zeit- und Kostenaufwand.

30

Adipinsäure kristallisiert aus reinen Lösungen gewöhnlich in Form von dünnen Blättchen, die eine große Berührungsfläche aufweisen und damit

aufgrund attraktiver Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Berührungsflächen gute Haftung zwischen benachbarten Kristallen ermöglichen. Adipinsäurekristallisate sind beispielsweise in R.J. Davey et al. in *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (23), 3461-3466 (1992) beschrieben.

5

In der oben genannten Literatur wird auch dargelegt, daß die Oberfläche reiner Adipinsäurekristalle im wesentlichen durch die in {100}-Richtung orientierten kristallographischen Flächen bestimmt wird, deren physikalische Eigenschaften sich aus den hier liegenden hydrophilen Carboxylgruppen
10 ergeben. Werden zwei solcher {100}-Flächen miteinander in Kontakt gebracht, so können sie durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sofort schwach aneinander haften bleiben. In Gegenwart geringster Wassermengen kann dann bei längerer Lagerung eine stabilere kristalline Brücke zwischen den Kristallen aufgebaut werden. Die Ausbildung solcher kristallinen
15 Brücken ist für das oben beschriebene Verbacken des Kristallisats verantwortlich.

Ein weiterer Nachteil von Adipinsäurekristallisaten ist darauf zurückzuführen, daß die ausgebildeten Kristallplättchen sehr dünn sind. Dünne Kristallplättchen brechen sehr leicht im Laufe des Herstellungs- oder Verarbeitungsprozesses und erzeugen hierdurch einen in der Regel unerwünschten Feinanteil. Die damit einhergehende Verbreiterung der Kristallgrößenverteilung wird zum einen häufig empirisch mit einer Verschlechterung des Rieselverhaltens in Verbindung gebracht, zum anderen führt der Feinanteil zur
20 Staubbildung bei der Verarbeitung, wodurch Produktverluste verursacht werden können und gegebenenfalls aufwendige Maßnahmen zur Gewährleistung der Arbeitssicherheit durchzuführen sind.

Im Stand der Technik werden eine Reihe von physikalischen und chemischen
30 Verfahren beschrieben, die eine Unterbindung des Verbackungsvorgangs

erlauben. So wird beispielsweise bei der Lagerung von Adipinsäure in einem Produktsilo der Silo kontinuierlich mit kleinen Mengen eines trockenen Gases durchströmt. Da mit diesem Gasstrom stets vorhandene Feuchtigkeitsspuren weitgehend abgeführt werden, bleibt die Ausbildung interkristalliner Brücken
5 im wesentlichen aus, und eine Verbackung kann so weitgehend verhindert werden. Diese Methode weist aber den Nachteil auf, daß sie nur schwer auf Transportbehälter angewandt werden kann, insbesondere nicht auf Big Bags.

Eine weitere Methode, um die starke interkristalline Haftung zu unterbinden,
10 ist die Belegung der Kristalle mit hydrophobierenden Mitteln. So beschreibt beispielsweise die DE-A 1,618,796 mehrere Möglichkeiten, wie durch Aufbringen von Monocarbonsäuren auf Adipinsäurekristalle deren Oberfläche hydrophobiert und die Ausbildung von interkristallinen Brücken dadurch verhindert werden kann. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß der Adipin-
15 säure zwischen 20 und 100 ppm an Fettsäuren zugesetzt werden müssen, die im Produkt verbleiben und es damit für Anwendungen mit hohen Reinheitsanforderungen ungeeignet machen. Außerdem erfordert diese Methode einen zusätzlichen Verfahrensschritt bei der Herstellung der Adipinsäure.

20 Die US-A 5,296,639 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Adipinsäuren während der Kristallisation, bei dem die Kristallmorphologie derart modifiziert wird, daß sich die Aufnahme von Verunreinigungen während der Kristallisation verringert. Zu diesem Zweck werden beispielsweise Capronsäure oder ausgewählte Tenside wie beispielsweise Natriumdodecylsulfat, Natri-
25 umdodecylsulfonat oder Natriumdodecylbenzolsulfonat zugegeben. Nachteilig wirkt sich bei diesem Verfahren aus, daß die Additive typischerweise in Konzentrationen von mehr als 100 ppm bis zu 3% zugesetzt werden müssen, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Hierdurch wird das Produkt in der Regel unzulässig kontaminiert. Zusätzlich besteht beim Einsatz von
30 Tensiden noch der Nachteil, daß sie im Falle einer Aufpegelung durch

interne Rückführung des Lösungsmittels (in der Regel Wasser) in Anlagen zur Schaumbildung führen, so daß eine Anwendung im konkreten technischen Prozeß in der Regel erschwert wird oder sogar überhaupt nicht möglich ist.

- 5 Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäurekristallisaten und damit solche Dicarbonsäurekristallisate zur Verfügung zu stellen, welche die oben genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung, mittels eines geeigneten Verfahrens Dicarbonsäurekristallisate zur Verfügung
10 zu stellen, die ein gutes Rieselverhalten zeigen, und die auch bei längerer Lagerung sowohl in Produktsilos wie auch in Transportbehältern, wie beispielsweise Big Bags, ihre Rieselfähigkeit nicht verlieren. Ebenfalls war es Aufgabe der Erfindung, Dicarbonsäurekristallisate zur Verfügung zu stellen, die weder während des Herstellungsprozesses noch bei der Handhabung,
15 beim Transport oder vor oder während der Verarbeitung eine hohe Tendenz zur Bildung von Feinanteilen zeigen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, mittels eines geeigneten Verfahrens Dicarbonsäurekristallisate zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Produktreinheit besitzen und weitgehend frei von Verunreinigungen durch Belegmittel oder Kristallisationshilfsmittel
20 sind.

Es wurde nun gefunden, daß die oben genannten Aufgaben dadurch gelöst werden, daß eine Lösung einer Dicarbonsäure unter Zugabe mindestens eines anionischen Polyelektrolyten mit einer Molmasse von wenigstens 2.000 als
25 Kristallisationshilfsmittel einer Kristallisation unterzogen wird.

Gegenstand der Erfindung ist damit ein Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäurekristallisaten aus einer mindestens eine organische Dicarbonsäure enthaltenden Lösung, wobei der Lösung vor oder während der Kristallisa-

tion mindestens ein anionischer Polyelektrolyt mit einer Molmasse von wenigstens 2.000 zugegeben wird.

Alle Zahlenangaben im Rahmen dieses Textes beziehen sich auf das Gewicht der jeweils bezeichneten Komponenten, insofern nicht ausdrücklich etwas
5 anderes angegeben ist. Der Begriff "Polyelektrolyt", wie er der Einfachheit halber im Rahmen dieses Textes benutzt wird, bezieht sich stets auf das gesamte eingesetzte Kristallisationshilfsmittel, d.h. sowohl auf einen einzelnen Polyelektrolyten als auch auf ein Gemisch aus mindestens zwei Polyelek-
10 trolyten.

Das nach diesem Verfahren erhältliche Dicarbonsäurekristallinat zeichnet sich durch gute Rieselfähigkeit, lange Lagerbarkeit ohne zu verbacken, geringe Restfeuchte vor dem Trocknungsschritt sowie durch eine im Vergleich zu
15 herkömmlichen Kristallisaten deutlich erhöhte mittlere Kristallgröße aus.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß bei Verwendung eines hochmolekularen anionischen Polyelektrolyten, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung definiert ist, im Gegensatz zur Verwendung von nieder-
20 molekularen Verbindungen als Kristallisationshilfsmittel bereits äußerst geringe Konzentrationen, beispielsweise wenige ppm bezogen auf die gesamte Kristallisationslösung, ausreichen, um den gewünschten Effekt eines rieselfähigen und lagerfähigen Kristallinats, das eine im Vergleich zu herkömmlichen Methoden erhöhte mittlere Kristallgröße bei enger Kristallgrößenverteilung
25 aufweist, und damit arm an Feingutanteilen ist, zu erzielen.

Bei Zugabe solch geringer Mengen an Kristallisationshilfsmittel, wie sie im Rahmen der Erfindung vorgesehen sind, bleibt im Gegensatz zu herkömmlichen monomeren Additiven höchstens eine nur gerade noch meßbare Menge
30 an Kristallisationshilfsmittel im Kristallinat, welche keine signifikante, die

Weiterverarbeitbarkeit negativ beeinflussende Verunreinigung der Adipinsäure verursacht. In der Regel liegt der Anteil an Kristallisationshilfsmittel im Kristallinat bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens unterhalb etwa 20 ppm, vorzugsweise unterhalb von etwa 10 ppm und besonders
5 bevorzugt unterhalb von etwa 5 ppm.

Die niedrigen Konzentrationen erlauben es zudem, Störungen, wie beispielsweise durch Tenside hervorgerufene Schaumbildung während mit der Kristallisation von Adipinsäure verbundenen Verfahrensschritten sowie ggf. in
10 späteren Verarbeitungsschritten zu vermeiden. Durch die Zugabe des Kristallisationshilfsmittels wird eine Erhöhung der mittleren Kristallgröße um bis zu 50% und ein nach visueller Beurteilung störungsärmeres Kristallgitter erzeugt. Diese Effekte führen zu einer größeren Härte und geringeren Abriebempfindlichkeit (Verringerung des Feinanteils in nachgeschalteten Verfahrensschritten) des Kristallinats. Weiterhin wird eine verbesserte Abtrennbarkeit
15 von Wasser aus dem frischen Kristallinat und damit eine geringere Restfeuchte des Kristallinats vor dem Trocknungsschritt erreicht (erleichterte Trocknung).

20 Als Dicarbonsäure zum Einsatz im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind alle organischen Dicarbonsäuren geeignet. Insbesondere sind dies Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure sowie weitere höhere, gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Dicarbonsäuren. Die Dicarbonsäuren
25 können gegebenenfalls noch weitere funktionelle Gruppen wie beispielsweise Hydroxygruppen oder Substituenten, wie beispielsweise Halogenatome, aufweisen.

Der Einsatz von Adipinsäure stellt bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine bevorzugte Ausführungsform dar.
30

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Dicarbonsäurekristallisate wird zu einer Lösung, die mindestens die zu kristallisierende Dicarbonsäure enthält, mindestens ein anionischer Polyelektrolyt mit einer Molmasse von wenigstens etwa 2.000 gegeben. Vorteilhafterweise weist der Polyelektrolyt eine Molmasse von etwa 20.000 bis etwa 2.000.000 auf, wobei eine Molmasse von etwa 100.000 bis 500.000 im Sinne der Erfindung bevorzugt ist. In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ein Polyelektrolyt mit einer Molmasse von etwa 200.000 bis etwa 300.000 eingesetzt.

10

Als anionischer Polyelektrolyt ist grundsätzlich jedes Makromolekül geeignet, das eine zur Erzielung des erfindungsgemäßen Effekts ausreichende Anzahl anionischer Gruppen im Molekül aufweist. In der Regel handelt es sich dabei um anionische Gruppen, die entweder endständig am Molekül und/oder als Seitengruppe am oligomeren oder polymeren Rückgrat des anionischen Polyelektrolyten angebracht sind.

Unter dem Begriff "*anionisch*" oder "*anionische Gruppen*" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl funktionelle Gruppen verstanden, die erst durch Zugabe einer basischen Verbindung, in der Regel unter Abspaltung eines Protons, in die anionische Form übergehen als auch solche funktionellen Gruppen, die schon in der anionischen Form mit einem geeigneten Gegenion vorliegen.

Als Gegenionen sind beispielsweise Metallkationen geeignet. Insbesondere sind dies die Kationen der Alkalimetalle, wie beispielsweise Lithium, Natrium oder Kalium. Ebenfalls als Gegenionen geeignet sind die quarternären Ammoniumionen, wie sie beispielsweise aus Aminoverbindungen durch Protonierung mit Säuren erhältlich sind.

30

Vorzugsweise werden jedoch im Sinne der vorliegenden Erfindung sogenannte anionische Polyelektrolyte eingesetzt, deren anionische Gruppen in der sauren, d.h. in der nicht neutralisierten Form vorliegen.

- 5 Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, anionische Polyelektrolyte einzusetzen, die in wäßriger Lösung, vorzugsweise in Wasser selbst wenigstens wasserdispergierbar sind, da im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt aus wäßriger Lösung kristallisiert wird. Vorzugsweise ist der anionische Polyelektrolyt jedoch wasserlöslich, wobei unter Wasser-
- 10 löslichkeit die Ausbildung molekulardisperser Lösungen der anionischen Polyelektrolyte verstanden wird. Da die Wasserlöslichkeit des anionischen Polyelektrolyten wenigstens weitgehend durch seine anionischen Gruppen bestimmt wird, ist es damit bevorzugt solche anionischen Polyelektrolyte einzusetzen, die eine zur Erzeugung von Wasserlöslichkeit ausreichende
- 15 Anzahl an anionischen Gruppen aufweisen.

- Es ist jedoch ebenso denkbar anionische Polyelektrolyte einzusetzen, deren Zahl an anionischen Gruppen zur Erzeugung von Wasserlöslichkeit nicht ausreichend ist. Solche anionischen Polyelektrolyte weisen dann jedoch zur
- 20 Herstellung von Wasserlöslichkeit andere hydrophile Einheiten im Molekül auf, beispielsweise Polyethereinheiten.

- Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der mindestens die zu kristallisierende Dicarbonsäure enthaltenden Lösung mindestens ein anioni-
- 25 scher Polyelektrolyt zugesetzt. Es können im Sinne der Erfindung jedoch auch Gemische aus zwei oder mehr verschiedenen anionischen Polyelektrolyten als Kristallisationshilfsmittel eingesetzt werden.

- Hierbei können auch Gemische aus anionischen Polyelektrolyten mit unterschiedlichen Molmassen zum Einsatz kommen.
- 30

Der Polyelektrolyt wird in der Regel in einer Menge von mindestens etwa 0,01 ppm, bezogen auf die zu kristallisierende Lösung zugegeben. Eine sinnvolle Obergrenze für die zugegebene Menge liegt bei etwa 300 ppm. Zugaben höherer Mengen zur Erzielung des erfindungsgemäßen Effekts sind
5 ebenfalls möglich, bringen jedoch in der Regel keine Verbesserung des Kristallisats mit sich.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Lösung enthält damit neben der zu kristallisierenden Dicarbonsäure mindestens einen anionischen
10 Polyelektrolyten in der Regel in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 300 ppm, vorzugsweise jedoch in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 200 ppm oder etwa 0,1 bis etwa 150 ppm. Besonders bevorzugt wird der Polyelektrolyt in einer Menge von etwa 1 bis etwa 80 ppm eingesetzt. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf die gesamte zu kristallisierende
15 Lösung.

Angesichts der im Rahmen der vorliegenden Erfindung geringen zuzugebenden Menge an anionischem Polyelektrolyten und dem großen Überschuß an auszukristallisierender Dicarbonsäure kann unter Inkaufnahme geringster
20 Verunreinigungen mit Spuren der zur Neutralisation des anionischen Polyelektrolyten benutzten Base auch ein anionischer Polyelektrolyt mit neutralisierten anionischen Gruppen eingesetzt werden. Die Verwendung neutralisierter, anionischer Polyelektrolyte ist jedoch nicht bevorzugt.

25 Der anionische Polyelektrolyt kann als funktionelle Gruppe beispielsweise Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen oder Gemische aus zwei oder mehr davon tragen. Vorzugsweise trägt der anionische Polyelektrolyt jedoch Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen, wobei Carbonsäuregruppen im Sinne der Erfindung bevorzugt sind.

Als mindestens ein anionischer Polyelektrolyt eignet sich beispielsweise ein Polymerisat, hergestellt aus Monomeren der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Mesaconsäure, oder ein Copolymerisat, hergestellt aus zwei oder mehr dieser Monomeren, oder ein Copolymerisat, hergestellt aus mindestens einem dieser Monomeren und mindestens
5 einem weiteren Monomeren, das frei von Carboxylgruppen ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Polymerisate oder Copolymerisate.

Als von Carboxylgruppen freie Monomere sind beispielsweise Vinylacetat,
10 Acrylamid, Isobuten oder andere der Polymerisation zugängliche Olefine geeignet. Der Polyelektrolyt enthält die von Carboxylgruppen freien Monomeren in der Regel in einem Anteil von bis zu etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise in einem Anteil von lediglich bis zu etwa 30 Gew.-%. Gegebenenfalls kann jedoch auch ein geringerer Anteil, wie beispielsweise etwa 20 Gew.-%,
15 15 Gew.-%, 10 Gew.-% oder noch weniger, beispielsweise lediglich etwa 5 Gew.-% oder darunter, vorteilhaft sein.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, wenn der anionische Polyelektrolyt in dem zum Lösen der Dicarbonsäure benutzten
20 Lösemittel selbst ebenfalls löslich ist. Aufgrund der geringen zuzugebenden Menge ist es jedoch nicht erforderlich, daß die Löslichkeit derjenigen der Dicarbonsäure entspricht oder sie sogar übersteigt. Es können gegebenenfalls auch anionische Polyelektrolyte mit einer geringeren Löslichkeit zugegeben werden.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als anionischer Polyelektrolyt Polyacrylsäure mit einer Molmasse von etwa 250.000 eingesetzt.

Die Kristallisation der Dicarbonsäure erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren aus einem Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch. Im Rahmen der Erfindung werden auch Lösemittelgemische als "Lösemittel" bezeichnet, wenn nichts ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

5

Grundsätzlich sind für das erfindungsgemäße Verfahren alle Lösemittel geeignet, in denen die zu kristallisierende Dicarbonsäure und das Kristallisationshilfsmittel eine ausreichende Löslichkeit aufweisen. In der Regel ist es vorteilhaft, wenn ein Lösemittel gewählt wird, in dem die Dicarbonsäure bei erhöhter Temperatur eine sehr gute Löslichkeit aufweist, die Löslichkeit bei Verringerung der Temperatur jedoch abnimmt, vorzugsweise stark abnimmt. Hierzu können sowohl organische Lösemittel als auch Wasser oder Gemische von Wasser und einem oder mehreren organischen Lösemitteln eingesetzt werden. In der Regel sollte jedoch bei der Verwendung von wäßrigen Lösemitteln eine Bildung von mehreren Lösemittelphasen im Lösemittelgemisch vermieden werden.

Wenn daher ein Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösemittel oder ein Gemisch aus Wasser und einem Gemisch aus mehreren organischen Lösemitteln im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, so sollte das organische Lösemittel oder das Gemisch aus mehreren organischen Lösemitteln wenigstens begrenzt wasserlöslich sein und dem Wasser in einer Menge zugegeben werden, bei der keine Phasentrennung auftritt. Als wasser-mischbare, organische Lösemittel kommen beispielsweise Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, oder Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, in Frage.

Es ist jedoch im Sinne der Erfindung bevorzugt, als Lösemittel Wasser einzusetzen.

-12-

Eine Kristallisation erfolgt in der Regel dann, wenn eine übersättigte Lösung der Dicarbonsäure vorliegt. Zum Auslösen der Kristallisation bestehen verschiedene Möglichkeiten. Zum einen ist es möglich, eine Übersättigung der Lösung dadurch zu erzeugen, daß die Lösemittelmenge, beispielsweise durch kontinuierliches Abdampfen des Lösemittels bei Normaldruck oder
5 unter verringertem Druck, erniedrigt wird.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Dicarbonsäure im Lösemittel bei erhöhter Temperatur zu lösen, und durch Abkühlen des Lösemittels auf eine
10 darunterliegende Temperatur eine Übersättigung zu erzeugen, die schließlich zur Kristallisation führt.

Es ist ebenfalls möglich, beide Verfahren gleichzeitig anzuwenden. Das heißt, daß die Lösung auf eine Temperatur abgekühlt wird, die unterhalb
15 derjenigen liegt, bei der die Dicarbonsäure gelöst wurde, wobei die Temperatur jedoch noch so hoch ist, daß das Lösemittel, ggf. unter Anlegen eines Vakuums, noch verdampft.

Prinzipiell kann die Kristallisation zwar bei beliebigen Temperaturen durchgeführt werden, da sie hauptsächlich aufgrund der Löslichkeitsdifferenz im
20 Lösemittel bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. aufgrund der Abnahme der Lösemittelmenge durch Verdampfen erfolgt. Vorteilhafterweise wird jedoch aus praktischen Erwägungen eine Temperatur von zwischen etwa 0°C und etwa 100°C gewählt werden.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit beliebigen Lösungen beliebiger organischer Dicarbonsäuren in den oben beschriebenen Lösemitteln, vorzugsweise in Wasser, durchgeführt werden. Zur Herstellung dieser Lösungen wird in der Regel eine Dicarbonsäure bei erhöhter Temperatur im Lösemittel
30 gelöst. Es wird hierbei üblicherweise soviel Dicarbonsäure zugesetzt, wie

zum Ausbilden einer gesättigten Lösung notwendig ist. Gewünschtenfalls kann jedoch auch mit Lösungen gearbeitet werden, die unterhalb dieser Sättigungsgrenze liegen.

- 5 Wird als Dicarbonsäure beispielsweise Adipinsäure eingesetzt, so empfiehlt es sich, die Kristallisation ausgehend von einer etwa 30 bis 60%-igen Lösung von Adipinsäure in Wasser (etwa 70-95°C) durchzuführen.

Die Kristallisation wird durch Abkühlen der Lösung oder durch Abdampfen
10 des Lösemittels, ggf. unter Anlegen eines Vakuums, oder durch eine Kombination aus beiden Methoden eingeleitet. Vor oder während der Kristallisation kann nun ein Polyelektrolyt mit einer Molmasse von wenigstens 2.000 zugesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe des Polyelektrolyten vor der Kristallisation.

15

Die Kristallisation wird im Rahmen eines kontinuierlichen oder eines diskontinuierlichen Verfahrens durch Verdampfen des Lösemittels, Kühlen des Lösemittels oder einer Kombination aus beiden Verfahren eingeleitet und durchgeführt, üblicherweise bis zu einer Suspensionsdichte von etwa 30 bis
20 40 Gew.-% Feststoff. Das dabei gewonnene Kristallisat kann auf Zentrifugen sowie auch auf anderen Abtrennorganen, beispielsweise Nutschen, abgetrennt und mit beliebigen Verfahren getrocknet werden. Es weist ohne weitere Behandlung die eingangs bezeichneten Vorzüge auf.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in allen zu diesem Zweck benutzbaren Vorrichtungen durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Dicarbonsäurekristallisat, herstellbar, indem eine Lösung enthaltend mindestens eine organische Dicar-

bonsäure und mindestens einen anionischen Polyelektrolyten mit einer Molmasse von mindestens 2.000, einer Kristallisation unterzogen wird.

Die organische Dicarbonsäure ist im erfindungsgemäßen Dicarbonsäurekristall-
5 lisat in der Regel in einer Menge von wenigstens 99,5 Gew.-% enthalten.
Wenn auf besonders reine Dicarbonsäurekristallisate Wert gelegt wird, liegt
der Gehalt an organischer Dicarbonsäure entsprechend höher. So können die
erfindungsgemäßen Dicarbonsäurekristallisate die organische Dicarbonsäure in
einer Menge von wenigstens etwa 99,5, 99,9, 99,95 oder sogar 99,99
10 Gew.-% oder mehr enthalten (bezogen auf Trockensubstanz).

Neben der organischen Dicarbonsäure und dem anionischen Polyelektrolyten
kann das erfindungsgemäße Dicarbonsäurekristallisat in geringen Mengen
noch weitere Stoffe, in der Regel Verunreinigungen, enthalten. Hierbei ergibt
15 der Anteil an Dicarbonsäure zusammen mit dem Anteil an anionischen
Polyelektrolyten sowie ggf. vorhandenen weiteren Inhaltsstoffen 100% des
Kristallisats.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Kristallisat als Dicarbonsäure
20 Adipinsäure. Als weitere Inhaltsstoffe können hier beispielsweise die übli-
chen, bei der Herstellung von Adipinsäure durch Oxidation eines Cyclo-
hexanon/Cyclohexanol-Gemisches anfallenden Verunreinigungen, wie beispiels-
weise Maleinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Capronsäure, Salpetersäure
und Lösemittelreste, wie beispielsweise Wasser, vorliegen.

25

Die weiteren Inhaltsstoffe oder Verunreinigungen sind dabei in der Regel in
einer Menge von etwa 1000 ppm, bevorzugt weniger als 200 ppm und
besonders bevorzugt weniger als etwa 10 ppm (bezogen auf den jeweiligen
Inhaltsstoff oder die jeweilige Verunreinigung) im Kristallisat vorhanden.

30

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines anionischen Polyelektrolyten mit einer Molmasse von mindestens 2.000, zur Herstellung von Dicarbonsäurekristallisaten.

- 5 Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiele

10

Beispiel 1:

In einem kontinuierlich betriebenen 1 l Laborkristallisator wird eine 35 Gew.-%ige Lösung von Adipinsäure in Wasser mit 80°C vorgelegt und mit
15 15 ppm einer Polyacrylsäure (bezogen auf die gesamte Lösung) des Molmasse 250.000 versetzt. Nach Reduzierung des Drucks auf 200 mbar wird durch Abdampfen von Wasser und Kühlung auf 60°C die Feststoffbildung eingeleitet. Unter Zuführen frischen Feeds der gleichen Zusammensetzung sowie periodischem Abziehen kleiner Suspensionsmengen wird die Lösung
20 über 8 Stunden bis zur Einstellung eines stationären Zustandes kontinuierlich kristallisiert. Am Ende des Versuches wird die im Kristallisator enthaltene Suspension durch dreiminütiges Schleudern auf einer Siebbecherzentrifuge bei 600 g abgetrennt. Es werden ca. 200 g Kristalle mit einer Restfeuchte von 3,2% und einer mittleren Kristallgröße von 571 µm gewonnen. Nach halb-
25 stündigem Trocknen im Wasserstrahlvakuum bei 60°C werden die Kristallite in einem geschlossenen Gefäß gelagert. Nach vier Wochen ist das aus isometrischen Partikeln bestehende Kristallisat frei rieselfähig.

Im Unterschied zu bekannten Kristallformen der Adipinsäure sind die nach
30 dem Beispiel erhältlichen Kristalle bei größerem mittleren Durchmesser

deutlich kompakter, haben damit eine geringere Oberfläche als nach herkömmlichen Verfahren erhältliche Kristalle mit vergleichbarem mittlerem Durchmesser und weisen im wesentlichen hydrophobe Flächen als nach außen gerichtete Flächen auf.

5

Vergleichsbeispiel:

Der gleiche Versuch ohne Kristallisationshilfsmittel liefert ein Kristallinat in
10 Form dünner Plättchen mit nur 432 μm mittlerer Kristallgröße und einer anfänglichen Restfeuchte von 4,7%. Es ist nach nur 24-stündiger Lagerung im geschlossenen Gefäß mäßig, nach einigen Wochen extrem verbacken.

15

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäurekristallisaten aus einer mindestens eine organische Dicarbonsäure enthaltenden Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung vor oder während der Kristallisation mindestens ein anionischer Polyelektrolyt mit einer Molmasse von wenigstens 2000 zugegeben wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens ein anionischer Polyelektrolyt ein Polymerisat, hergestellt aus Monomeren der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Mesaconsäure, oder ein Copolymerisat, hergestellt aus zwei oder mehr dieser Monomeren, oder ein Copolymerisat, hergestellt aus
- 15 mindestens einem dieser Monomeren und mindestens einem weiteren Monomeren, das frei von Carboxylgruppen ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Polymerisate oder Copolymerisate zugegeben wird.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine anionische Polyelektrolyt eine Molmasse von 20.000 bis 2.000.000, vorzugsweise 100.000 bis 500.000, aufweist.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als mindestens ein anionischer Polyelektrolyt Polyacrylsäure mit einer Molmasse von 250.000 eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine anionische Polyelektrolyt in einer Menge von 0,05 bis 200 ppm, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 150 ppm eingesetzt wird.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Dicarbonsäure Adipinsäure eingesetzt wird.
7. Dicarbonsäurekristallinat, herstellbar, indem eine Lösung enthaltend
10 mindestens eine organische Dicarbonsäure und mindestens einen anionischen Polyelektrolyten mit einer Molmasse von mindestens 2.000, einer Kristallisation unterzogen wird.
8. Dicarbonsäurekristallinat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
15 es wenigstens 99,5% der Dicarbonsäure enthält.
9. Dicarbonsäurekristallinat nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Dicarbonsäure Adipinsäure enthalten ist.
- 20 10. Verwendung mindestens eines anionischen Polyelektrolyten mit einer Molmasse von mindestens 2000 bei der Herstellung von Dicarbonsäurekristallinaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/00703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C51/50 C07C51/43 C07C55/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DAVEY R J ET AL: "STRUCTURAL AND KINETIC FEATURES OF CRYSTAL GROWTH INHIBITION: ADIPIC ACID GROWING IN THE PRESENCE OF N-ALKANOIC ACIDS"</p> <p>JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS,</p> <p>vol. 88, no. 23, 7 December 1992,</p> <p>pages 3461-3466, XP000323755</p> <p>cited in the application</p> <p>see page 3461, column 1, paragraph 1 - paragraph 2</p> <p>see page 3464, column 2, paragraph 2 - page 3466, paragraph 1</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1,7,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 1998

Date of mailing of the international search report

02/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Held, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1618796 A	14-10-1971	FR 1528466 A GB 1143800 A NL 6708725 A,B US 3459798 A	09-10-1968 27-12-1967 05-08-1969
US 5296639 A	22-03-1994	NONE	
US 3330665 A	11-07-1967	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00703

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 16 18 796 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 14 October 1971 cited in the application see page 1, paragraph 1 see page 2, paragraph 1 - page 3, paragraph 1 see claims ---	1,7,10
A	US 5 296 639 A (KLUG DIANA L ET AL) 22 March 1994 cited in the application see column 1, line 5 - line 8 see column 2, line 16 - line 35 see claims see claims ---	1,7,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 85-253810 XP002068698 & JP 60 169 436 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) see abstract ---	1,10
A	US 3 330 665 A (VAN NESS J.H. ET AL) 11 July 1967 see column 1, line 44 - column 2, line 32 see claims -----	1

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00703

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C51/50 C07C51/43 C07C55/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DAVEY R J ET AL: "STRUCTURAL AND KINETIC FEATURES OF CRYSTAL GROWTH INHIBITION: ADIPIC ACID GROWING IN THE PRESENCE OF N-ALKANOIC ACIDS"</p> <p>JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. FARADAY TRANSACTIONS,</p> <p>Bd. 88, Nr. 23, 7.Dezember 1992,</p> <p>Seiten 3461-3466, XP000323755</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>siehe Seite 3461, Spalte 1, Absatz 1 - Absatz 2</p> <p>siehe Seite 3464, Spalte 2, Absatz 2 - Seite 3466, Absatz 1</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1,7,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23.Juni 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Held, P

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00703

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 16 18 796 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 14. Oktober 1971 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Absatz 1 siehe Seite 2, Absatz 1 - Seite 3, Absatz 1 siehe Ansprüche ---	1,7,10
A	US 5 296 639 A (KLUG DIANA L ET AL) 22. März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 8 siehe Spalte 2, Zeile 16 - Zeile 35 siehe Ansprüche siehe Ansprüche ---	1,7,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8541 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 85-253810 XP002068698 & JP 60 169 436 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) siehe Zusammenfassung ---	1,10
A	US 3 330 665 A (VAN NESS J.H. ET AL) 11. Juli 1967 siehe Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 2, Zeile 32 siehe Ansprüche -----	1

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1618796 A	14-10-1971	FR 1528466 A	09-10-1968
		GB 1143800 A	
		NL 6708725 A,B	27-12-1967
		US 3459798 A	05-08-1969
US 5296639 A	22-03-1994	KEINE	
US 3330665 A	11-07-1967	KEINE	